



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

28 JUL 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405468.6

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE,
LA HAYE, LE

10/03/03

**Europäisches
Patentamt****European
Patent Office****Office européen
des brevets****Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 02405468.6

Anmeldetag:
Date of filing:
Date de dépôt: 10/06/02

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit
Reaktivfarbstoffen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
D06P5/02, D06P3/24, D06P1/673

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing:
Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, ein vereinfachtes, leicht durchzuführendes Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien bereitzustellen, welches Fasermaterialien mit sehr guten Echtheitseigenschaften ergibt.

Aus der US-A-3 988 108 ist bekannt, dass man gefärbte Fasermaterialien zur Erhöhung der Farbbrillanz und der Echtheiten einer Nachbehandlung mit einem Reduktionsmittel unterzieht, um so die nicht fixierten Farbstoffanteile, die den Farbton trüben und die Echtheiten verschlechtern, reduktiv zu entfernen. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist es für das Verfahren aus dem Stand der Technik allerdings unerlässlich, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach dem Färbeschritt, d.h. vor der Nachbehandlung mit dem Reduktionsmittel, mit polymerisierbaren oder polykondensierbaren Monomeren in Gegenwart eines Katalysators behandelt, um so eine nachhaltige Fixierung der Farbstoffe auf der Faser zu gewährleisten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass man beim Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien auf die Behandlung des Fasermaterials mit Präpolymeren oder Präkondensaten verzichten kann, wenn man synthetisches Polyamidfasermaterial mit Reaktivfarbstoffen gemäss der vorliegenden Erfindung färbt.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäss durch das nachfolgend beschriebene Verfahren gelöst.

Die erhaltenen Färbungen genügen der gestellten Aufgabe in besonderer Weise. Insbesondere zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch sehr gute Echtheitseigenschaften und brillante Farbtöne aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, worin man

(a) das Fasermaterial mit mindestens einem Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt, und

(b) das gefärbte oder bedruckte Fasermaterial einer Nachbehandlung mit einem Reduktionsmittel unterzieht, wobei

keine Behandlung des Fasermaterials mit polykondensierbaren oder polymersierbaren Verbindungen zur Fixierung des Farbstoffs auf der Faser erfolgt.

Reaktivfarbstoffe enthalten mindestens einen faserreaktiven Rest. Unter faserreaktiven Resten sind allgemein solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die faserreaktiven Reste sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete faserreaktive Reste sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Reaktivfarbstoffe sind bekannt und in grosser Zahl beschrieben z.B. in Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Band 6, Academic Press, New-York, London 1972.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel



worin

A der Rest eines Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes ist,

Z unabhängig für k gleiche oder voneinander verschiedene faserreaktive Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der Vinylsulfonyl-, Acryloyl- und der heterocyclischen Reihe steht, und

k die Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet.

Faserreaktive Reste Z aus der Gruppe der Vinylsulfonyl-Reihe sind beispielsweise durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte Alkylsulfonylreste oder gegebenenfalls durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte Alkylsulfonylreste. Die genannten Alkylsulfonyl- und Alkylsulfonylreste enthalten in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 2 Kohlenstoffatome.

Faserreaktive Reste Z aus der Gruppe der Acryloyl-Reihe sind beispielsweise durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte Alkanoylreste oder gegebenenfalls durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte Alkenoylreste. Die genannten Alkanoyl- und Alkenoylreste enthalten in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 4 und insbesondere 3 Kohlenstoffatome.

Als faserreaktive Reste Z aus der Gruppe der heterocyclischen Reihe sind beispielsweise durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte heterocyclische 4-, 5- oder 6-Ringe enthaltende Reste zu nennen. Als heterocyclische Reste kommen z.B. solche in Betracht, welche mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einen heterocyclischen Rest gebunden enthalten; unter anderem solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monoazin-, Diazin-, Triazin-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatische Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ring-System.

Abspaltbare Atome bzw. abspaltbare Gruppen oder Abgangsgruppen sind beispielsweise Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Ammonium einschliesslich Hydrazinium, Sulfato, Thiosulfato, Phosphato, Acetoxy, Propionoxy, Azido, Carboxypyridinium oder Rhodanido.

Bevorzugt bedeutet Z als Rest aus der Gruppe der Vinylsulfonyl-Reihe einen Rest $-\text{SO}_2\text{-CH=CH}_2$ oder $\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$, worin U eine Abgangsgruppe ist.

Bevorzugt bedeutet Z als Rest aus der Gruppe der Acryloyl-Reihe einen Rest $-\text{CO-CH(Hal)-CH}_2\text{(Hal)}$ oder $-\text{CO-C(Hal)=CH}_2$, worin Hal Chlor oder Brom ist.

Bevorzugt bedeutet Z als Rest aus der Gruppe der heterocyclischen Reihe einen Halogentriazin- oder einen Halogenpyrimidinrest, insbesondere einen Halogentriazinrest, worin Halogen für Fluor oder Chlor steht.

Bevorzugt steht Z für $-\text{SO}_2\text{-CH=CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$, worin U eine Abgangsgruppe ist, $-\text{CO-CH(Hal)-CH}_2\text{(Hal)}$ oder $-\text{CO-C(Hal)=CH}_2$, worin Hal Chlor oder Brom ist, oder einen Halogentriazinrest, worin Halogen für Fluor oder Chlor steht.

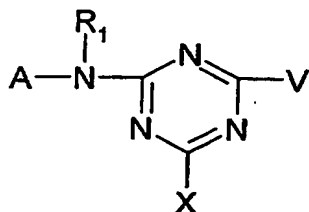
Die faserreaktiven Reste Z und der Farbstoffrest A können durch ein Brückenglied miteinander verbunden sein. Als Brückenglied kommen neben der direkten Bindung oder beispielsweise einer Aminogruppe, die verschiedensten Reste in Betracht. Das Brückenglied ist z.B. ein aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest; ferner kann das Brückenglied auch aus verschiedenen derartigen Resten zusammengesetzt sein. Das Brückenglied enthält in der Regel mindestens eine funktionelle Gruppe, z.B. die Carbonylgruppe oder die Aminogruppe, wobei die Aminogruppe durch gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxycarbonyl}$, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ weitersubstituiert sein kann. Als aliphatischer Rest kommt z.B. ein Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder dessen verzweigte Isomere in Betracht. Die Kohlenstoffkette des Alkylrestes kann durch ein Heteroatom, wie z.B. ein Sauerstoffatom, unterbrochen sein. Als aromatischer Rest kommt z.B. ein Phenylrest, der durch $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, wie z.B. Methyl oder Ethyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, wie z.B. Methoxy oder Ethoxy, Halogen, wie z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann, und als heterocyclischer Rest z.B. ein Piperazinrest in Betracht.

Solche faserreaktiven Reste Z sind an sich bekannt und in grosser Zahl beschrieben z.B. in Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Band 6, Seiten 1-209, Academic Press, New York, London 1972 oder in der EP-A-625,549 und der US-A-5,684,138.

Bevorzugt bedeutet k die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2.

Bedeutet k die Zahl 2 oder 3, so ist vorzugsweise mindestens einer der faserreaktiven Reste Z ein Rest aus der Gruppe der heterocyclischen Reihe, z.B. ein Halogentriazinrest.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird ein Reaktivfarbstoff der Formel



(1a)

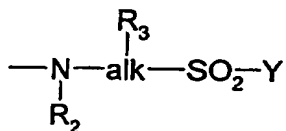
verwendet, worin

R₁ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist,

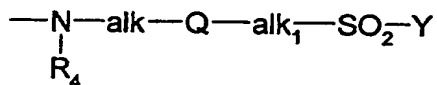
X Halogen bedeutet,

A die oben angegebene Bedeutung hat, und

V für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Substituenten der Formel



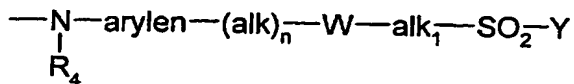
(2a),



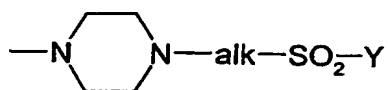
(2b),



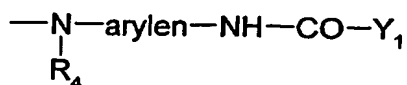
(2c),



(2d),



(2e) oder



(2f)

steht, worin

R₂ Wasserstoff, oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder ein Rest

$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$ ist, worin R₃ die nachfolgend angegebene Bedeutung hat,

R₃ Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder eine Gruppe -SO₂-Y bedeutet,

R₄ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

alk und alk₁ unabhängig voneinander je lineares oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen sind, arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

Y Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine Abgangsgruppe ist,

Y₁ für eine Gruppe -CH(Hal)-CH₂(Hal) oder -C(Hal)=CH₂ steht, worin Hal Chlor oder Brom bedeutet,

W für eine Gruppe -SO₂-NR₄-, -CONR₄- oder -NR₄CO- steht, worin R₄ die oben angegebene Bedeutung hat,

Q ein Rest -O- oder -NR₄- ist, worin R₄ die oben angegebene Bedeutung hat, und

n für die Zahl 0 oder 1 steht.

Am Farbstoffrest A ist gegebenenfalls ein faserreaktiver Rest gebunden, der z.B. die oben für Z angegebene Bedeutung und Bevorzugung hat.

Bevorzugt enthält einer der Reste A und V der erfindungsgemäss verwendeten Reaktivfarbstoffe der Formel (1a) einen faserreaktiven Rest, insbesondere nur der Rest V.

Als C₁-C₄-Alkyl kommt für R₁, R₂ und R₄ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht. Die angegebenen Reste R₁ und R₂ sind unsubstituiert oder z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato, vorzugsweise Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano, substituiert. Bevorzugt sind die unsubstituierten Reste.

X bedeutet z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor und insbesondere Chlor.

Bevorzugt bedeutet R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und ganz besonders Wasserstoff.

Handelt es sich bei Y um einen Rest $-CH_2-CH_2-U$, so kann es sich bei der Abgangsgruppe U z.B. um $-Cl$, $-Br$, $-F$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, OPO_3H_2 , $-OCO-C_6H_5$, $OSO_2-C_1-C_4-Alkyl$ oder $-OSO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$ handeln. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel $-Cl$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OCO-C_6H_5$ oder $-OPO_3H_2$, insbesondere $-Cl$ oder $-OSO_3H$ und besonders bevorzugt $-OSO_3H$.

Y bedeutet bevorzugt Vinyl, β -Chlorethyl, β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Acetoxyethyl, β -Phenoxyethyl oder β -Phosphatoethyl und besonders bevorzugt β -Chlorethyl, β -Sulfatoethyl oder Vinyl und ganz besonders bevorzugt β -Sulfatoethyl oder Vinyl und insbesondere Vinyl.

Hal bedeutet bevorzugt Brom.

alk und alk_1 stehen unabhängig voneinander je z.B. für Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen oder für deren verzweigte Isomere. alk und alk_1 bedeuten unabhängig voneinander je bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest und besonders bevorzugt einen Ethylen- oder Propylenrest.

Bevorzugte Bedeutungen von arylen sind ein unsubstituierter oder durch Sulfo, Methyl oder Methoxy substituierter 1,3- oder 1,4-Phenylrest und insbesondere ein unsubstituierter 1,3- oder 1,4-Phenylrest.

R_2 bedeutet bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder einen Rest der Formel



Bevorzugen gelten. R_2 bedeutet besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

R_3 bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

R_4 bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt Wasserstoff.

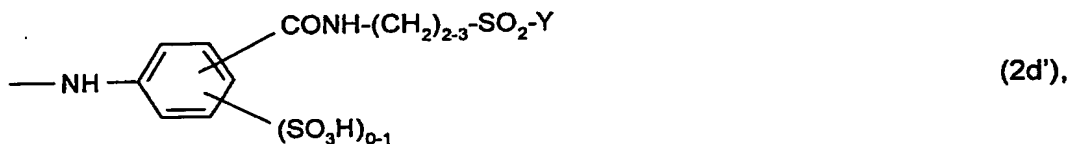
Die Variable Q steht bevorzugt für -NH- oder -O- und besonders bevorzugt für -O-.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, insbesondere eine Gruppe der Formel -CONH-.

Die Variable n steht bevorzugt für die Zahl 0.

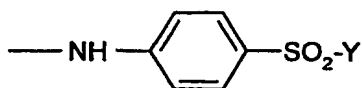
Bevorzugte faserreaktiven Substituenten V der Formel (2a) bis (2f) sind solche, worin R_2 , R_3 und R_4 je Wasserstoff, Q den Rest -NH- oder -O-, W eine Gruppe -CONH-, alk und alk unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, oder Sulfo substituiertes Phenylen, Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere Vinyl oder β -Sulfatoethyl und ganz besonders Vinyl, Y_1 -CHBr-CH₂Br oder -CBr=CH₂ und n die Zahl 0 bedeuten, wovon die Reste der Formel (2c) und (2d) besonders bevorzugt sind.

V in der Bedeutung eines faserreaktiven Substituenten steht ganz besonders bevorzugt für eine Gruppe der Formel



insbesondere (2c'), worin für Y die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Ein besonders wichtiger faserreaktiver Substituent V ist der Rest der Formel



(2c"),

worin Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere Vinyl, bedeutet.

Steht V für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser z.B. Hydroxy; C₁-C₄-Alkoxy; gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls z.B. durch Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und gegebenenfalls durch einen Rest -O- unterbrochen ist; Cyclohexylamino; Morpholino; N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten V sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-faserreaktiver Rest hat V vorzugsweise die Bedeutung C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Chlor, Acetylamino, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Reste V sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, Morpholino, Phenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Naphthylamino, 1-Sulfonaphth-2yl-amino, 3,7-Disulfonaphth-2yl-amino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino.

Bedeutet A den Rest eines Monoazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazo-Chromophors, kommen vorzugsweise die folgenden Reste in Betracht:

Chromophorreste eines Mono- oder Disazofarbstoffes der Formel

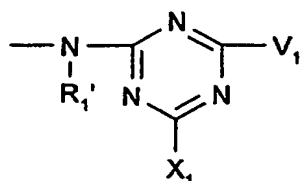


worin D der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe und u die Zahl 0 oder 1 sind, wobei D, M und K bei Azofarbstoffen übliche Substituenten, z.B. gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, C₂-C₄-Alkanoylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl, sowie faserreaktive Reste tragen können. Ferner kommen noch die von den Farbstoffresten der Formeln (3) und (4) abgeleiteten Metallkomplexe in Betracht, wobei es sich insbesondere um Farbstoffreste eines 1:1-Kupferkomplexazo- oder 1:2-Chromkomplexazofarbstoffes der Benzol- oder Naphthalinreihe handelt, worin das Kupfer oder Chromatom an je eine metallsierbare Gruppe beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden ist.

Tragen die Chromophorreste der Formel (3) oder (4) einen Reaktivrest, so kann dieser z.B. der Formel



- NHCO-(CH₂)_m-SO₂-Y (5d),
 -(O)_p-(CH₂)_q-CONH-(CH₂)_m-SO₂-Y (5e),
 -NH-CO-CH(Hal)-CH₂(Hal) (5f),
 -NH-CO-C(Hal)=CH₂ (5g) oder



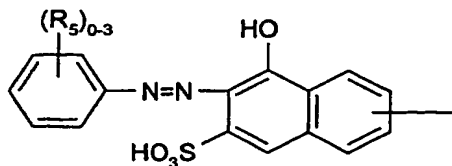
(5h)

entsprechen, worin für Y und Hal jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, für V₁ unabhängig die zuvor für V angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, für X₁ unabhängig die zuvor für X angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, für R₁' unabhängig die zuvor für R₁ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten und p die Zahl 0 oder 1 und l, m und q unabhängig voneinander je eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten. Bevorzugt bedeuten p die Zahl 0, l und m unabhängig voneinander je die Zahl 2 oder 3 und q die Zahl 1, 2, 3 oder 4.

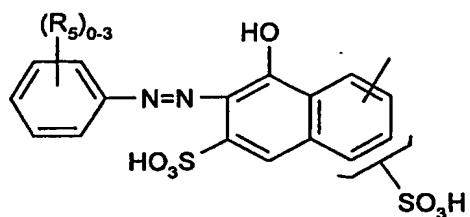
Als Reaktivreste für die Chromophorreste der Formel (3) oder (4) kommt bevorzugt ein Rest der oben angegebenen Formel (5a), (5d), (5f), (5g) oder (5h), insbesondere der Formel (5a) oder (5h), in Betracht.

Vorzugsweise tragen die Chromophorreste A der Formel (3) oder (4) keinen Reaktivrest.

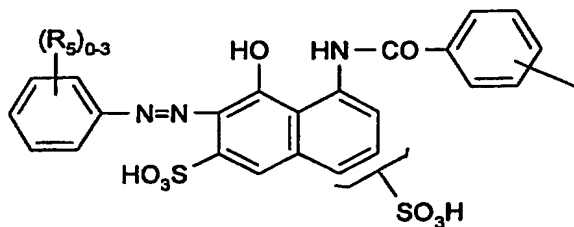
Besonders bevorzugte Reste eines Monoazo- oder Disazochromophors A sind die folgenden:



(6a),

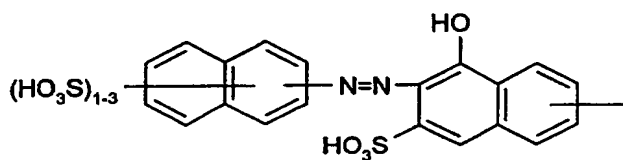


(6b),

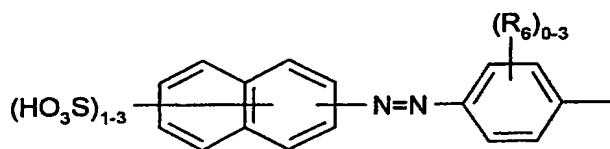


(6c),

worin $(R_5)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht,

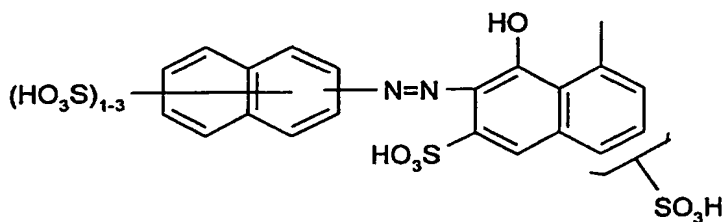


(6d),

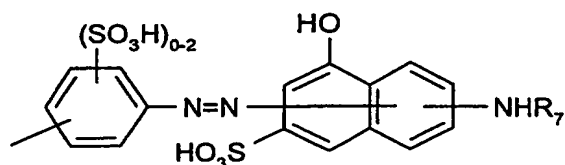


(6e),

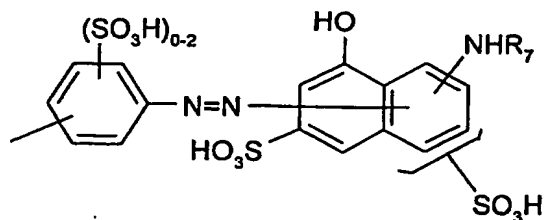
worin $(R_6)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo steht,



(6f),

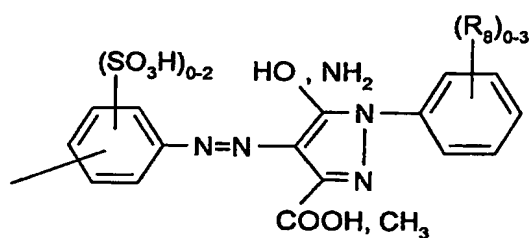


(6g),

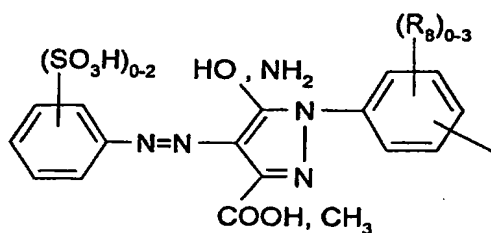


(6h),

worin R_7 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkanoyl, Benzoyl oder ein Reaktivrest der zuvor angegebenen Formel (5d) oder (5h) ist,

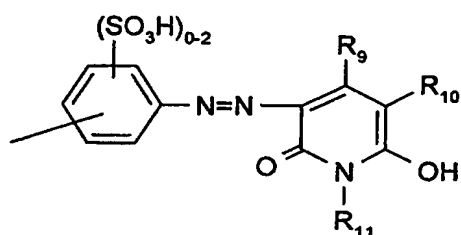


(6i),



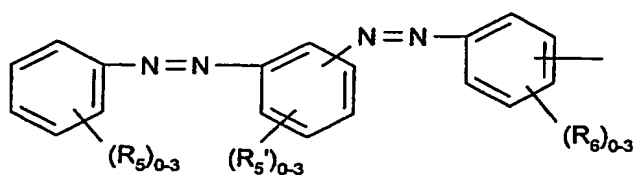
(6j),

worin $(R_8)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht,

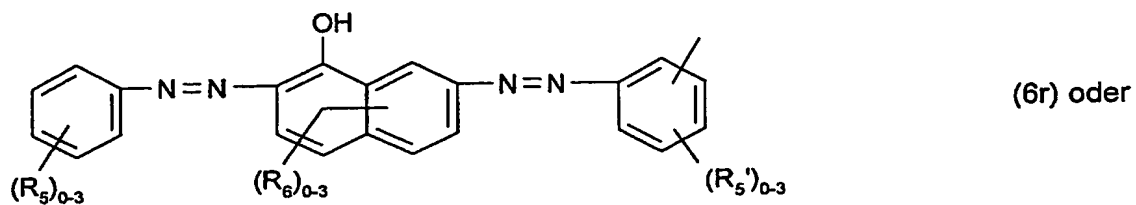
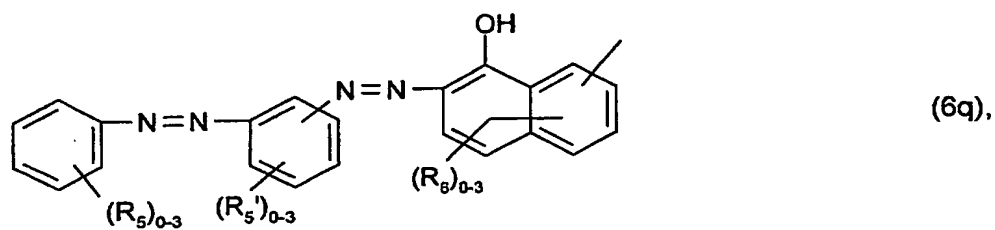
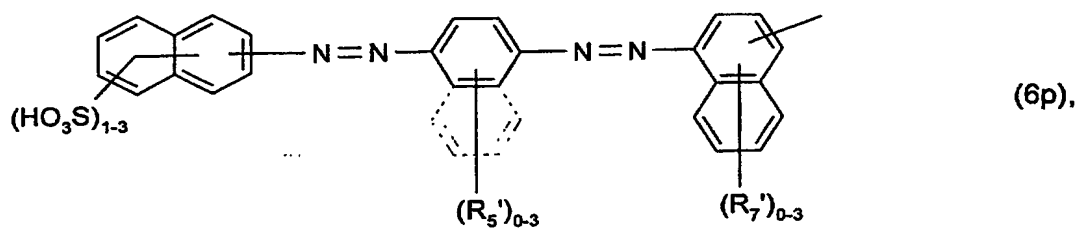
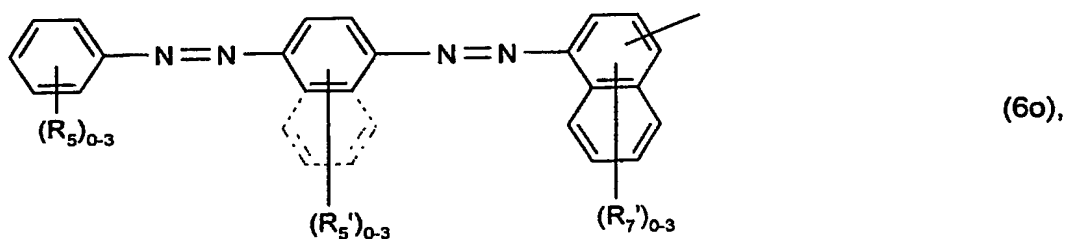
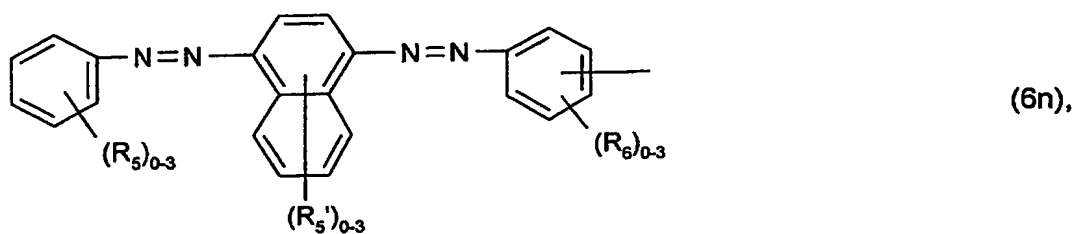
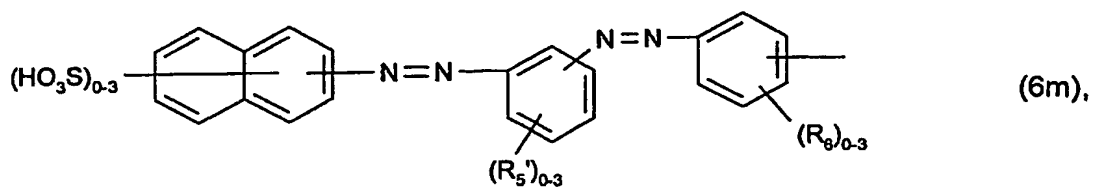


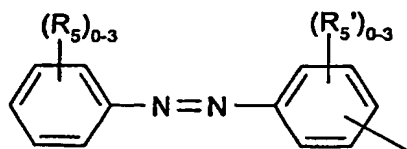
(6k),

worin R_9 und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl und R_{10} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl sind,



(6l),



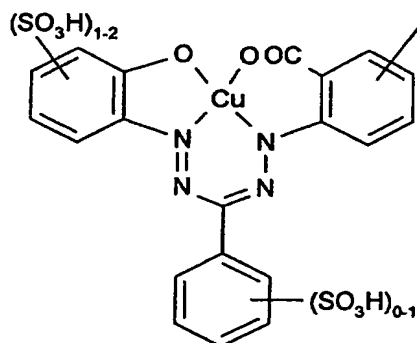


(6s),

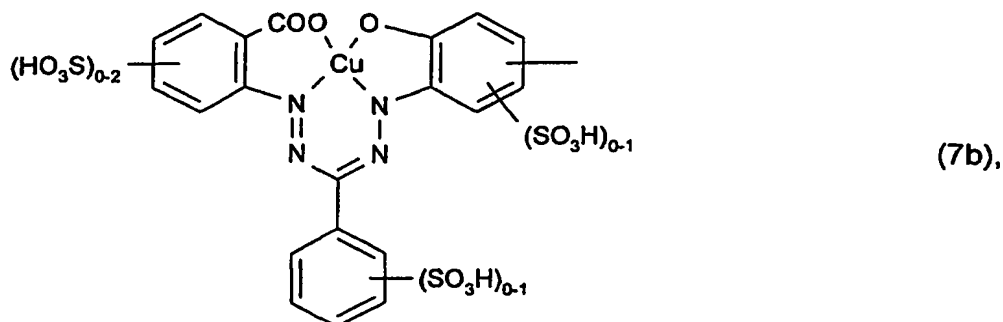
worin $(R_5)_{0-3}$ und $(R_6)_{0-3}$ die oben angegebenen Bedeutungen haben, $(R_5')_0$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Ureido, Halogen, Carboxy, Sulfo, C₁-C₄-Hydroxyalkoxy und C₁-C₄-Sulfatoalkoxy steht, und $(R_7')_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo und Y die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Die Reste der Formeln (6a), (6b), (6c), (6d), (6e), (6f), (6i), (6j), (6l), (6m), (6n), (6o), (6p), (6q), (6r) und (6s) können in den Phenyl- bzw. Naphthylringen als weiteren Substituenten noch einen faserreaktiven Rest der Formel (5a), (5b), (5c), (5d), (5e), (5f) oder (5g) enthalten, worin die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben. Vorzugsweise enthalten sie keinen faserreaktiven Rest.

Bei dem Rest eines Formazanfarbstoffes A handelt es sich bevorzugt um einen Farbstoffrest der Formel



(7a) oder



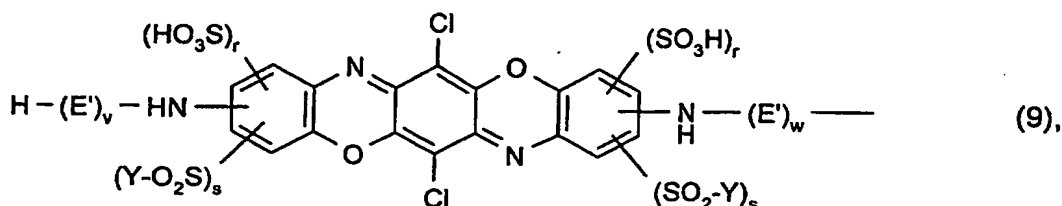
worin die Benzolkerne keine weiteren Substituenten enthalten oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen oder Carboxy weitersubstituiert sind.

Bei A als Rest eines Phthalocyaninfarbstoffes handelt es sich bevorzugt um einen Rest der Formel



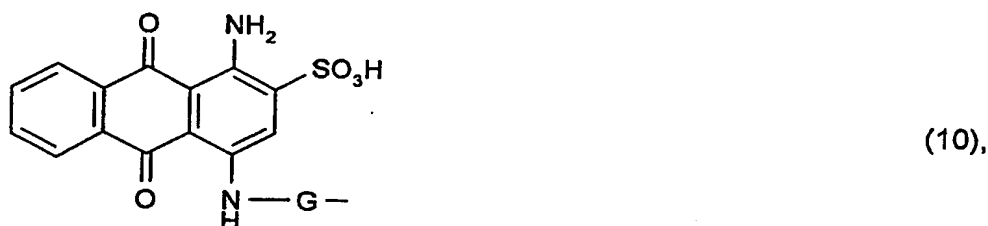
worin Pc der Rest eines Metallphthalocyanins, insbesondere der Rest eines Kupfer- oder Nickelphthalocyanins; R -OH und/oder -NR₁₃R₁₄; R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkyl; R₁₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; E ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest oder ein C₂-C₆-Alkylrest; und t 1 bis 3 sind. R₁₃ und R₁₄ sind vorzugsweise Wasserstoff. E ist bevorzugt ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest. Pc ist bevorzugt der Rest eines Kupferphthalocyanins.

Bei A als Rest eines Dioxazinfarbstoffes handelt es sich z.B. um einen Rest der Formel



worin E' ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest oder ein C₂-C₆-Alkylenrest ist, r, s, v und w unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten und Y die zuvor angegebene Bedeutung hat. Bevorzugt bedeuten E' C₂-C₄-Alkylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes 1,3- oder 1,4-Phenylen, r die Zahl 1, s die Zahl 0, v die Zahl 1 und w die Zahl 0 oder 1.

Bei A als Rest eines Anthrachinonfarbstoffes handelt es sich bevorzugt um einen Rest der Formel



worin G ein unsubstituierter oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest oder ein Cyclohexylen-, Phenylenmethylen- oder C₂-C₆-Alkylenrest ist, welcher jeweils vorzugsweise mindestens 2 Sulfogruppen enthält.

Vorzugsweise ist G ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest.

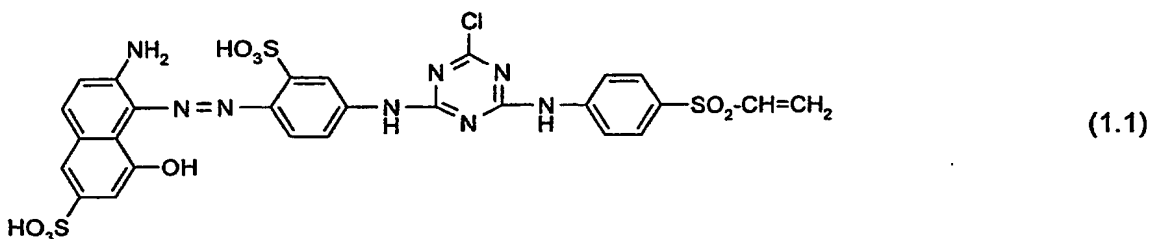
A bedeutet besonders bevorzugt einen Monoazo- oder Disazochromophorrest der zuvor angegebenen Formel (6a), (6b), (6d), (6e), (6f), (6g), (6h), (6i), (6j), (6k), (6m), (6o), (6r) oder (6s), einen Formazanrest der zuvor angegebenen Formel (7b), oder einen Anthrachinonrest der zuvor angegebenen Formel (10), insbesondere der Formel (6a), (6b), (6e), (6g), (6h), (6i), (6j), (6k), (6m), (6s) oder (10).

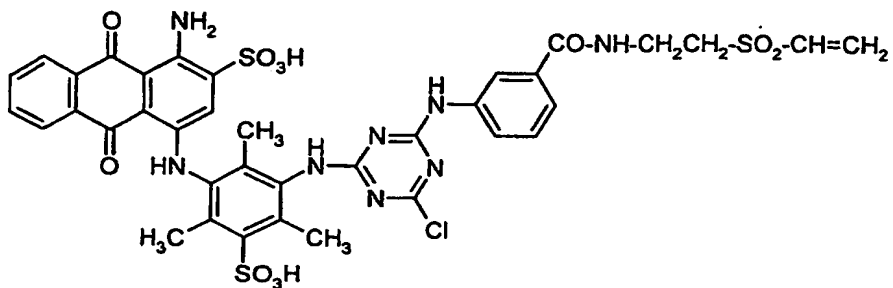
Bei den für die Variablen angegebenen Bedeutungen steht C₁-C₄-Alkyl generell für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl. C₁-C₄-Alkoxy bedeutet generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy. Halogen steht generell z.B. für Fluor, Chlor oder Brom. Beispiele für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl sind Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl. Beispiele für C₁-C₄-Alkanoyl sind Acetyl, Propionyl und Butyryl. Beispiele für C₂-C₄-Alkanoylamino sind Acetylamino und Propionylamino. Beispiele für C₁-C₄-Hydroxyalkoxy sind Hydroxymethoxy, β-Hydroxyethoxy und β- und γ-Hydroxypropoxy. Beispiele für C₁-C₄-Sulfatoalkoxy sind Sulfatomethoxy, β-Sulfatoethoxy und β- und γ-Sulfatopropoxy.

Bevorzugt werden für das erfindungsgemässe Verfahren Farbstoffe der Formel (1a) verwendet, worin R₁, X und A die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben, und V für einen faserreaktiven Substituenten der Formel (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) oder (2f) mit den oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen steht.

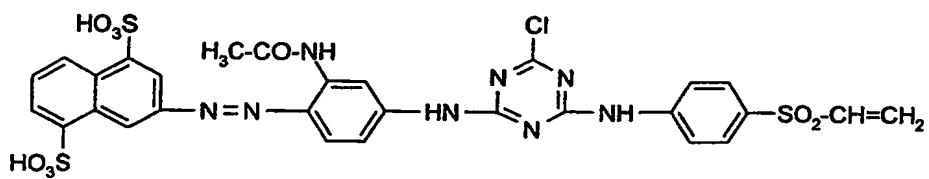
Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Sulfogruppen, welche entweder in Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vorliegen. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, Salze eines organischen Amins oder Mischungen davon in Betracht. Als Beispiele seien Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins oder Na/Li- oder Na/Li/NH₄-Mischsalze genannt.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Farbstoffe entsprechen z.B. der Formel

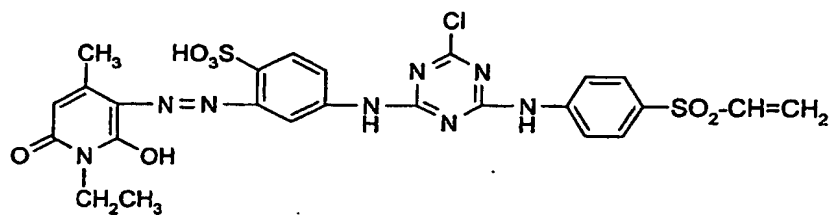




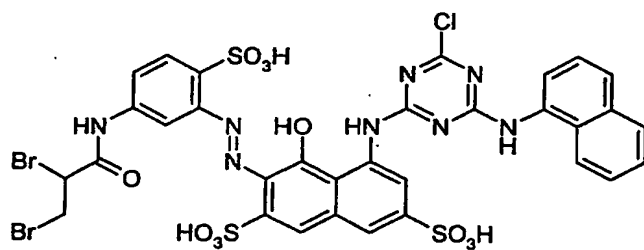
(1.2),



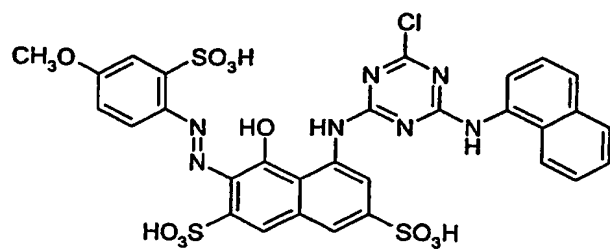
(1.3),



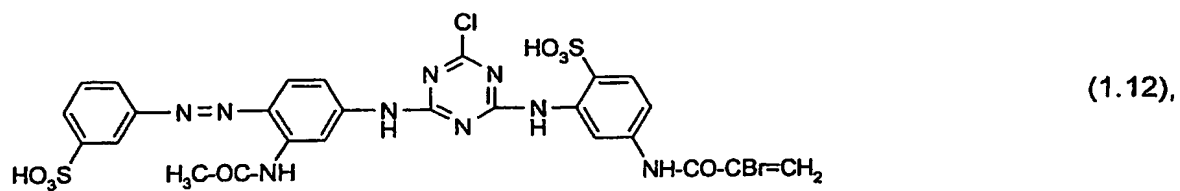
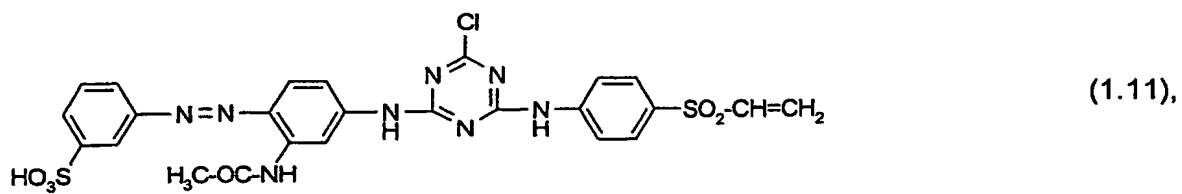
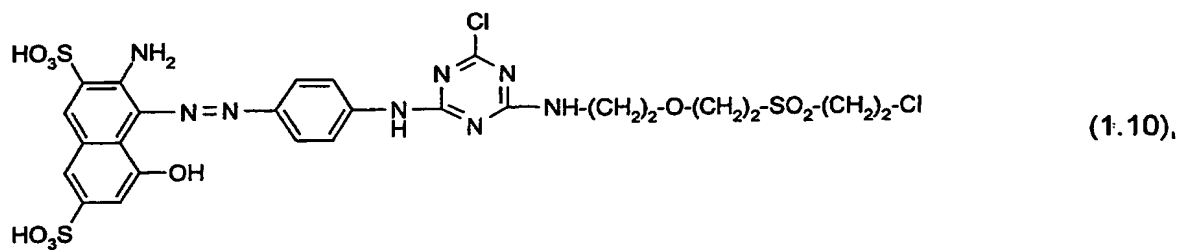
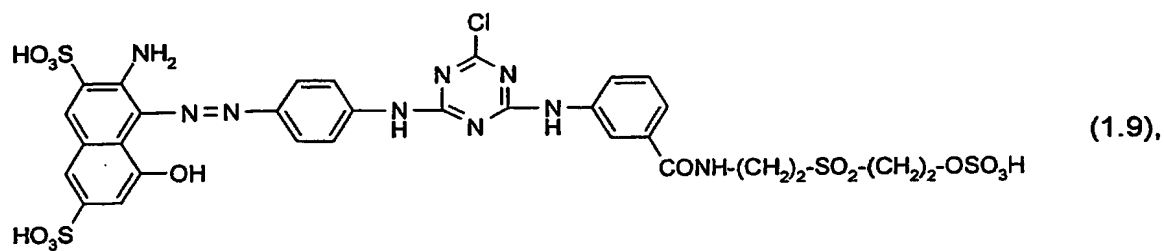
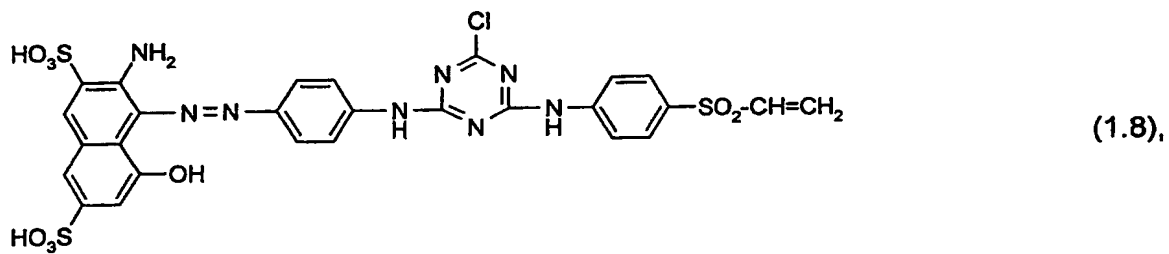
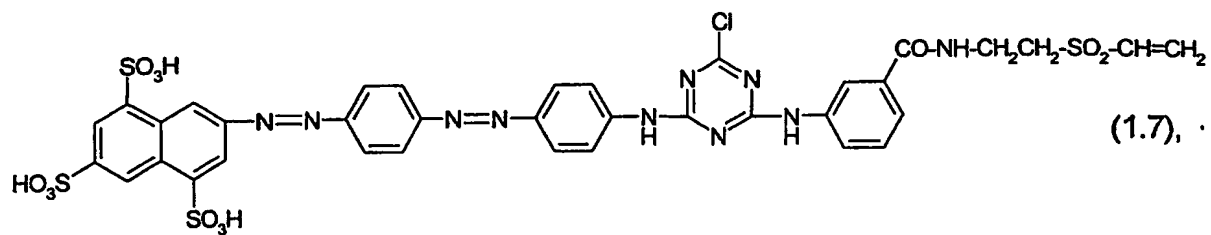
(1.4),

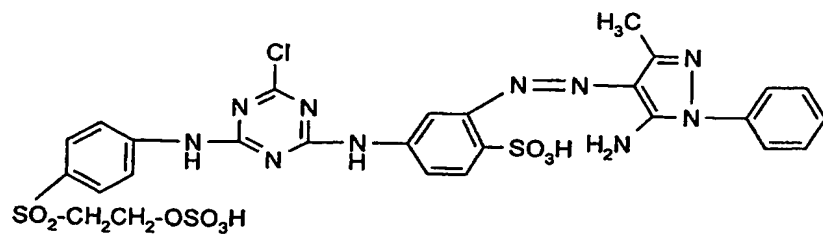
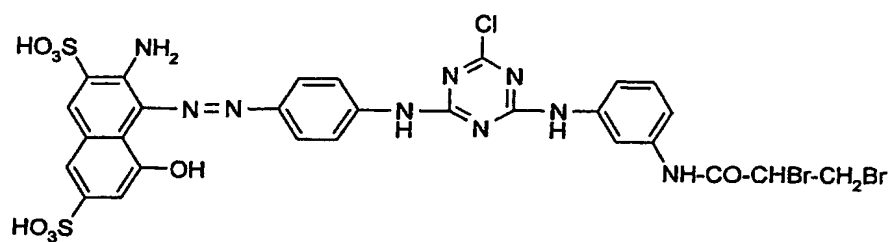
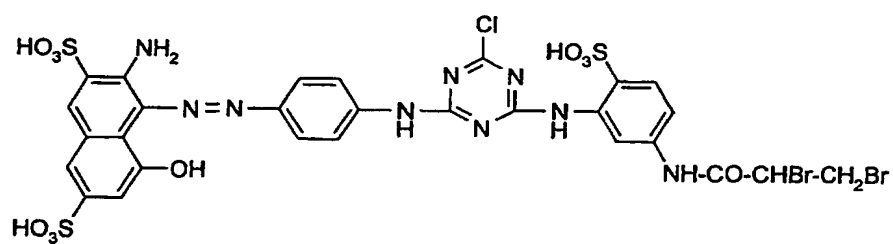
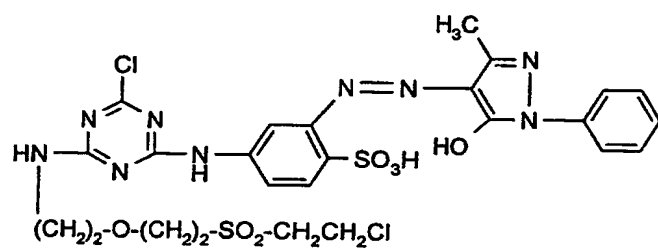
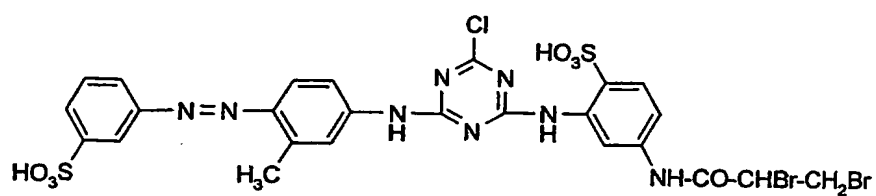
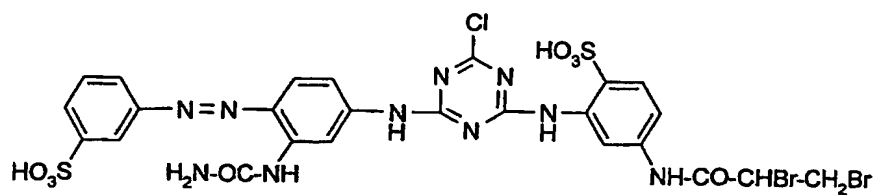


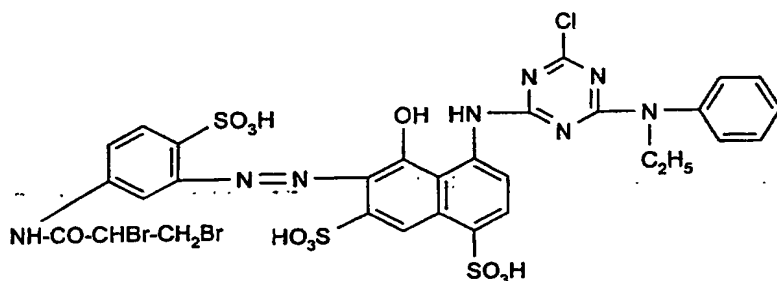
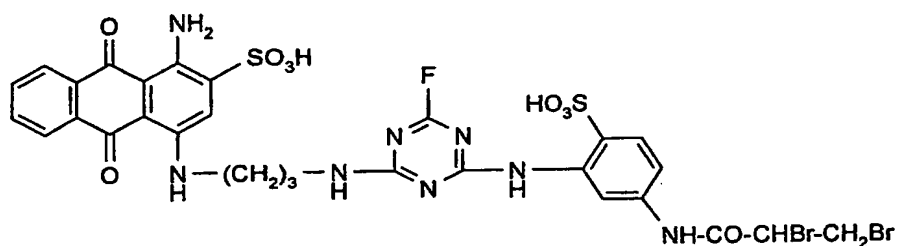
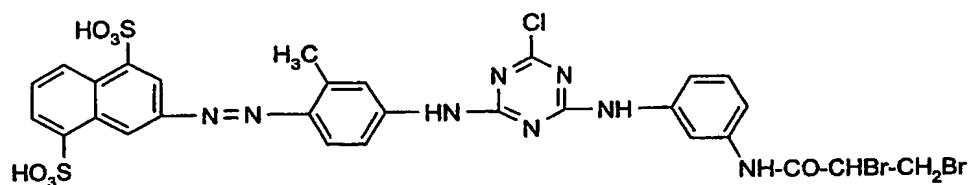
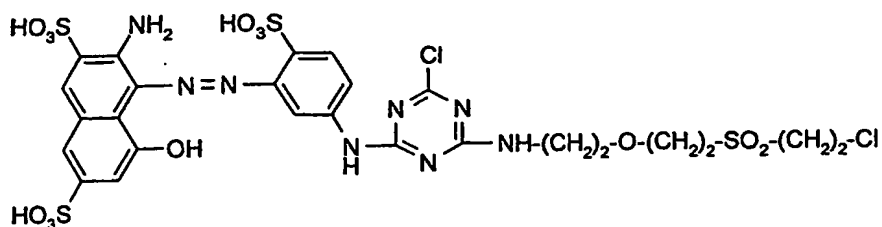
(1.5),



(1.6),







Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Reaktivfarbstoffe können weitere Zusätze wie z.B. Kochsalz oder Dextrin enthalten.

Die erfindungsgemäss verwendeten Farbstoffe sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren, wie z.B. beschrieben in der US-A-5 760 194, US-A-5 760 195, US-A-5 779 740 und der Europäischen Patentanmeldung Nr. 02 405 236.7 hergestellt werden.

Für Schritt a) des erfindungsgemässen Verfahrens können die üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren angewendet werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel,

Egalisierungsmittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und öl-abweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginat und Celluloseäther, enthalten.

Die Mengen, in denen die einzelnen Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

Die Farbstoffe können einzeln oder es können Mischungen von Farbstoffen, wie z.B. Mischungen aus zwei oder drei Farbstoffen (Di- oder Trichromie) verwendet werden.

Bei Teppichgeweben sind Druckverfahren, wie z.B. der Displacementdruck oder das Spacedyeing von Bedeutung.

Bevorzugt ist das Färben, welches insbesondere nach dem Ausziehverfahren durchgeführt wird und beim Teppichfärben auch nach dem kontinuierlichen Verfahren erfolgen kann.

Vorzugsweise färbt man bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 5,5 und ganz besonders von 2,5 bis 4. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 80 bis 130°C, insbesondere 85 bis 120°C.

Beim erfindungsgemässen Verfahren, unter Verwendung des Farbstoffs der Formel (1), entfällt das Erfordernis, das Färben oder Bedrucken in Gegenwart von polykondensierbaren oder polymerisierbaren Monomeren durchzuführen.

In vorteilhafter Weise wird die Nachbehandlung gemäss Schritt b) bei einem pH-Wert von z.B. 7 bis 12, insbesondere 7 bis 9, und einer Temperatur von z.B. 30 bis 100°C, insbesondere von 50 bis 80°C, in Gegenwart eines Reduktionsmittels im alkalischen Nachbehandlungsbad durchgeführt. Die Einstellung des pH erfolgt durch Zusatz der erforderlichen Menge einer geeigneten Base, wie z.B. Natriumhydroxid oder

Natriumcarbonat (Soda). Die im Polyamidfasermaterial fixierten Anteile des Farbstoffs werden durch die Behandlung nicht angegriffen.

Als Reduktionsmittel kommen z.B. die folgenden Verbindungen in Betracht:
Lithiumaluminiumhydrid, Borhydride, Thiosulfate, Sulfite, Sulfide, Hydrosulfite, Thioharnstoffdioxid, Natriumsulfoxylatformaldehyd, Aldehyde, Saccharide, und vorzugsweise Hydrosulfite bzw. Dithionite, wie z.B. Natriumhydrosulfit bzw. Natriumdithionit.

Das Reduktionsmittel setzt man vorteilhaft in einer Menge von z.B. 0,01 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Nachbehandlungsbades, zu.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, wie z.B. Polyamid-6 (Poly- ϵ -caprolactam), Polyamid-6,6 (Polyhexamethylenadipinsäureamid), Polyamid-7, Polyamid-6,12 (Polyhexamethylen-dodecansäureamid), Polyamid-11 oder Polyamid-12, Copolyamiden mit Polyamid-6,6 oder Polyamid-6, wie z.B. Polymere aus Hexamethyldiamin, ϵ -Caprolactam und Adipinsäure und Polymere aus Adipinsäure, Hexamethyldiamin und Isophthalsäure oder aus Adipinsäure, Hexamethyldiamin und 2-Methylpentamethyldiamin oder 2-Ethyltetramethyldiamin, und ist ferner geeignet zum Färben oder Bedrucken von Mischgeweben oder -Garnen aus synthetischem Polyamid und Wolle.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorteilhaft auch zum Färben oder Bedrucken von Mikrofasern aus synthetischen Polyamiden. Unter Mikrofasern versteht man Fasermaterialien, die aus Fäden mit einer individuellen Fadenfeinheit unterhalb von 1 denier (1,1 dTex) aufgebaut sind. Solche Mikrofasern sind bekannt und werden üblicherweise durch Schmelzspinnen hergestellt.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke und in Form von Teppichen.

Es werden Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, wie z.B. einer guten Chlor-, Reib-, Nass-, Nassreib-, Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweißsechtheit erhalten. Insbesondere die Kontaktechtheiten, wie z.B. die Wasser- und Schweißsechtheiten, weisen sehr gute Werte auf.

Die nachfolgend angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Erfindung auf die konkret angegebenen Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1:

130 kg eines Badetrikot-Artikels aus 83% Polyamid- und 17% Elastanfaser werden in einem Baumfärbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:12 mit einer Flotte behandelt, die 0,35 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.3) und 1,50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.5), bezogen auf das zu färbende Fasermaterial, enthält. Der pH der Flotte wird mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf pH 3 eingestellt (ca. 3 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial). Das zu färbende Material wird mit einer Aufheizrate von 1°C/min von 40°C auf 98°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Anschliessend wird das Färbebad abgelassen, die Ware einmal mit warmem Wasser gespült und dann die Nachbehandlung durchgeführt. Dazu wird auf frischem Bad, das 3 g/l Soda und 5 g/l Hydrosulfit enthält, die Färbung 20 min bei 70°C behandelt. Dann wird mit warmem Wasser gespült und mit verdünnter Essigsäure (0,5 g/l) abgesäuert. Man erhält eine Färbung mit ausgezeichneten Kontaktechtheiten, wie z.B. Nass- und Schweissechtheiten.

Beispiel 2: 80 kg eines Miederwaren-Artikels aus 80% Polyamid- und 20% Elastanfaser werden in einem Baumfärbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:15 mit einer Flotte behandelt, die 0,30 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.3), 0,49 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.5) und 1,96 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.2), bezogen auf das zu färbende Fasermaterial, enthält. Der pH der Flotte wird mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf pH 3 eingestellt (ca. 3 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial). Das zu färbende Material wird mit einer Aufheizrate von 1°C/min von 40°C auf 98°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Anschliessend wird das Färbebad abgelassen, die Ware einmal mit warmem Wasser gespült und dann die Nachbehandlung durchgeführt. Dazu wird auf frischem Bad, das 2 g/l Soda und 3 g/l Hydrosulfit enthält, die Färbung 20 min bei 70°C behandelt. Dann wird mit warmem Wasser gespült und mit verdünnter Essigsäure (0,5 g/l) abgesäuert. Man erhält eine Färbung mit ausgezeichneten Kontaktechtheiten, wie z.B. Nass- und Schweissechtheiten.

Beispiel 3: 70 kg eines Gewebes aus Polyamid-6,6-Microfaser werden in einem Färbeapparat mit 1500 l Flotte, welche 3 kg Ameisensäure, 0,4 kg Netzmittel, 0,7 kg eines

Egalisierungsmittels enthält während 10 min bei 40°C behandelt. Der pH der Flotte beträgt 2,9. Dannach werden, vorgelöst in einer geringen Menge Wasser, 700 g des Farbstoffes der Formel (1.3), 1300 g des Farbstoffs der Formel (1.1) und 430 g des Farbstoffs der Formel (1.2) zugegeben. Das zu färbende Material wird in der Färbeflotte 5 min bei 40°C behandelt und dann mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 110°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Anschliessend wird das Färbebad abgelassen, die Ware einmal mit warmem Wasser gespült und dann die Nachbehandlung durchgeführt. Dazu wird auf frischem Bad, das 2 g/l Soda und 5 g/l Hydrosulfit enthält und einen pH von 9.2 aufweist, die Färbung 20 min bei 70°C behandelt. Dann wird wie üblich gespült und fertiggestellt. Man erhält eine Färbung mit ausgezeichneten Kontaktechtheiten, wie z.B. Nass- und Schweissechtheiten.

Beispiel 4: Ein Polyamidfasermaterial oder ein Mischartikel aus Polyamid/Elastan werden in einem Laborfärbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einer Flotte behandelt, die 0,30 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.3), 0,50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.1) und 2,00 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.2), bezogen auf das zu färbende Fasermaterial, enthält. Der pH der Flotte wird mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf pH 3 eingestellt (ca. 3 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial). Das zu färbende Material wird mit einer Aufheizrate von 1°C/min von 40°C auf 98°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Anschliessend wird das Färbebad abgelassen, die Ware einmal mit warmem Wasser gespült und dann die Nachbehandlung durchgeführt. Dazu wird auf frischem Bad, das 2 g/l Soda und 3 g/l Hydrosulfit enthält, die Färbung 20 min bei 70°C behandelt. Dann wird mit warmem Wasser gespült und mit verdünnter Essigsäure (0,5 g/l) abgesäuert. Man erhält eine Färbung mit ausgezeichneten Kontaktechtheiten, wie z.B. Nass- und Schweissechtheiten.

Beispiele 5 bis 7: Färbungen mit ausgezeichneten Kontaktechtheiten werden ebenfalls erhalten, wenn man wie in Beispiel 4 beschrieben verfährt, jedoch anstelle von 0,30 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.3), 0,50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.1) und 2,00 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.2) die nachfolgend angegebenen Farbstoffe verwendet:

Beispiel

5 0,85 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.3)

2,60 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.5)

6 0,35 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.3)
1,50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.5)
0,05 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.2)

7 0,10 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.6)
2,00 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (1.2)

Ansprüche:

1. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, worin man

(a) das Fasermaterial mit mindestens einem Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt, und

(b) das gefärbte oder bedruckte Fasermaterial einer Nachbehandlung mit einem Reduktionsmittel unterzieht, wobei keine Behandlung des Fasermaterials mit polykondensierbaren oder polymersierbaren Verbindungen zur Fixierung des Farbstoffs auf der Faser erfolgt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel



(1)

verwendet, worin

A der Rest eines Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes ist,

Z unabhängig für k gleiche oder voneinander verschiedene faserreaktive Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der Vinylsulfonyl-, Acryloyl- und der heterocyclischen Reihe steht, und

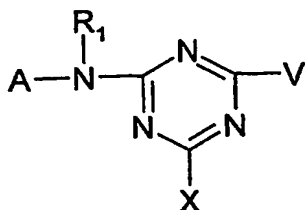
k die Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

Z für $-\text{SO}_2\text{-CH=CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$, worin U eine Abgangsgruppe ist,

$-\text{CO-CH(Hal)-CH}_2\text{(Hal)}$ oder $-\text{CO-C(Hal)=CH}_2$, worin Hal Chlor oder Brom ist, oder einen Halogentriazinrest steht, worin Halogen Fluor oder Chlor bedeutet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivfarbstoff der Formel (1) einen Reaktivfarbstoff der Formel



(1a)

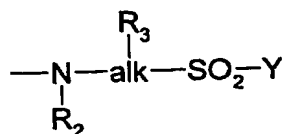
verwendet, worin

R_1 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl ist,

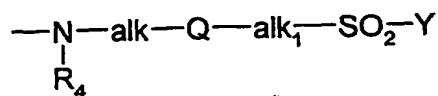
X Halogen bedeutet,

A der Rest eines Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes ist, und

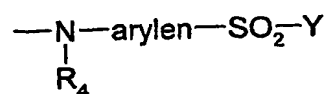
V für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Substituenten der Formel



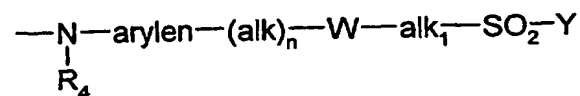
(2a),



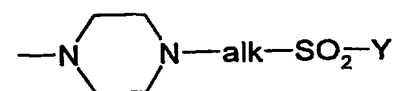
(2b),



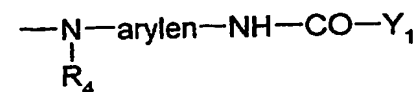
(2c),



(2d),



(2e) oder



(2f)

steht, worin

R_2 Wasserstoff, oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder ein Rest

$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$ ist, worin R_3 die nachfolgend angegebene Bedeutung hat,

R_3 Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder eine Gruppe $\text{---SO}_2\text{---Y}$ bedeutet,

R_4 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

alk und alk_1 unabhängig voneinander je lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkylen sind, arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

Y Vinyl oder einen Rest $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---U}$ bedeutet und U eine Abgangsgruppe ist,

Y_1 für eine Gruppe $\text{---CH(Hal)---CH}_2\text{(Hal)}$ oder ---C(Hal)=CH_2 steht, worin Hal Chlor oder Brom bedeutet,

W für eine Gruppe $\text{---SO}_2\text{---NR}_4\text{---}$, $\text{---CONR}_4\text{---}$ oder $\text{---NR}_4\text{CO---}$ steht, worin R_4 die oben angegebene Bedeutung hat,

Q ein Rest ---O--- oder $\text{---NR}_4\text{---}$ ist, worin R_4 die oben angegebene Bedeutung hat, und n für die Zahl 0 oder 1 steht.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff bedeutet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor bedeutet.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass V für einen faserreaktiven Substituenten der Formel (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) oder (2f) steht, worin R_2 , R_3 , R_4 , alk, alk_1 , arylen Y, Y_1 , W, Q und n die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Hydrosulfit verwendet wird.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung bei einem pH-Wert von 7 bis 12 und einer Temperatur von 30 bis 100°C durchgeführt wird.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, worin man

(a) das Fasermaterial mit mindestens einem Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt, und

(b) das gefärbte oder bedruckte Fasermaterial einer Nachbehandlung mit einem Reduktionsmittel unterzieht, wobei

keine Behandlung des Fasermaterials mit polykondensierbaren oder polymersierbaren Verbindungen zur Fixierung des Farbstoffs auf der Faser erfolgt, ergibt Färbungen und Drucke, die sich durch gute Echtheiten auszeichnen.